



## АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ХЛАДОНЕ 113 ДО И ПОСЛЕ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ

*В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.Д. Хрылова, Е.А. Спиридонова*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
Россия 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26  
e-mail: samonin@lti-gti.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.05.006

Заключение совета рецензентов: 30.03.15 Заключение совета экспертов: 03.04.15 Принято к публикации: 08.04.15

В работе проводится анализ качественного и количественного содержания примесей в хладоне 113 и иллюстрируется возможность его сорбционной очистки от примесей различной химической природы с использованием сорбционных методов. Подобный подход характеризуется высокими показателями с позиций ресурсосбережения и экологии. В качестве адсорбентов в работе использовались активный уголь и цеолиты различного строения. Проведенные исследования показали возможность снижения содержания примесей в целевом продукте до норм, соответствующих товарному продукту. Показано, что наибольший эффект комплексной очистки хладона от примесей при использовании микропористых сорбирующих материалов достигается применением цеолита NaX, отличающегося наибольшим из промышленно выпускаемых цеолитов размером входов в поры.

Ключевые слова: хладон, примеси, очистка, адсорбция, адсорбенты, активный уголь, цеолиты.

## ANALYSIS OF THE CONTENT OF IMPURITIES IN THE FREON 113 BEFORE AND AFTER ADSORPTION PURIFICATION

*V.V. Samonin, M.L. Podvyaznikov, E.D. Hrylova, E.A. Spiridonova*

St. Petersburg State Technological Institute (technical university),  
26 Moscow Ave., Saint-Petersburg, 190013 Russian Federation  
e-mail: samonin@lti-gti.ru

Referred 30 March 2015 Received in revised form 3 April 2015 Accepted 8 April 2015

The article analyses the qualitative and quantitative content of impurities in the Freon 113 and illustrates the sorption purification from impurities of different chemical nature using sorption methods. This approach is characterized by high indicators from the standpoint of resource saving and ecology. The authors of this article use active carbon and zeolites with different structures as adsorbents. Studies have shown that the impurities content reducing in the target product to the standards of the relevant commodity one is possible, and that the greatest effect of integrated treatment of the Freon from impurities, when using microporous sorbent material, is achieved by the use of zeolite NaX, which has the largest size of the entrances to the pores of the commercially available zeolites.

Keywords: freon impurities, purification, adsorption, adsorbents, active carbon, zeolites.





Самонин Вячеслав  
Викторович  
Vyacheslav V. Samonin

**Сведения об авторе:** д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ).

**Образование:** СПбГТИ(ТУ).

**Область научных интересов:** поверхностные явления, адсорбция, хроматография, ионный обмен; методы очистки сточных вод, анализ воды, загрязнение окружающей среды, контроль за загрязнениями, безопасность и жизнеобеспечение человека в условиях космического полета.

**Публикации:** 326.

**Information about the author:** PhD, DSc (Technical Sciences), Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Materials and Products Sorption Technique (SITSPR).

**Education:** SITSPR.

**Research area:** surface phenomena, adsorption, chromatography, ion exchange, waste water treatment, water analysis, pollution environment; pollution control, safety and livelihood of human space flight.

**Publications:** 326.



Подвязников Михаил Львович  
Michael L. Podvyaznikov

**Сведения об авторе:** д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ).

**Образование:** СПбГТИ(ТУ).

**Область научных интересов:** физическая химия, поверхностные явления, адсорбция, хроматография.

**Публикации:** 132.

**Information about the author:** PhD, DSc (Technical Sciences), Professor of Department of Chemical Technology of Materials and Products Sorption Technique (SITSPR).

**Education:** SITSPR.

**Research area:** physical chemistry, surface phenomena, adsorption, chromatography.

**Publications:** 132.



Хрылова Елена Дмитриевна  
Elena D. Hrylova

**Сведения об авторе:** заведующий учебной лабораторией кафедры химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ)

**Образование:** СПбГТИ(ТУ).

**Область научных интересов:** поверхностные явления, адсорбция, ионный обмен, химическая технология, анализ газовых и жидких сред.

**Публикации:** 23.

**Information about the author:** Head of educational laboratory, Department of Chemical Technology of Materials and Products Sorption technique SITSPR.

**Education:** SITSPR.

**Research area:** surface phenomena, adsorption, ion exchange, chemical technology, analysis of gases and liquids

**Publications:** 23.



Спиридонова Елена  
Анатольевна  
Elena A. Spiridonova

**Сведения об авторе:** канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ).

**Образование:** СПбГТИ(ТУ).

**Область научных интересов:** поверхностные явления, адсорбция, хроматография, ионный обмен, химическая технология, химическая промышленность; сточные воды, их очистка и использование, качество воды.

**Публикации:** 90.

**Information about the author:** PhD, Associate Professor, Department of Chemical Technology of materials and products sorption technique SITSPR.

**Education:** SITSPR.

**Research area:** surface phenomena, adsorption, chromatography, ion exchange, chemical technology, chemical industry; waste water treatment and their use, water quality.

**Publications:** 90.

## Введение

Отработанный хладон после очистки может с успехом использоваться для прямой цели, например в

холодильной технике, что определяет уровень содержащихся в нем примесей. Однако, даже при значительном снижении примесей во фреоне до необхо-

димого по техническим нормам уровня, некоторые из них характеризуются достаточно высокой токсичностью [1]. Содержание их может быть существенно снижено при использовании сорбционных методов очистки [2]. Наиболее часто для данной цели применяются сорбирующие материалы, отличающиеся высокой характеристической энергией адсорбции, такие как цеолиты и активные угли. Характеристическая энергия адсорбции, свойственная цеолитам (30–50 кДж/моль), несколько выше аналогичной характеристики активных углей даже газового типа (23–25 кДж/моль) [3]. Однако строение активных углей, представленное углеродными сетками циклически полимеризованного углерода, способствует повышению сродства активной поверхности углеродных адсорбентов, обусловленного высокой дисперсионной составляющей [4].

В настоящей работе анализируется возможность удаления из отработанного фреона примесей широкого спектра. Качественный и количественный анализ примесей проводился с использованием методов хромато-масс-спектрометрического анализа. Большое внимание уделяется анализу вопроса, какой ад-

сорбент: активный уголь или неорганический адсорбент (цеолит) – наиболее перспективен для эффективной очистки хладона от примесей различной химической природы.

### Методики, используемые в работе

Процесс адсорбционной очистки проводился в статических условиях, при температуре 20 °С, соотношении адсорбента и хладона  $T : Ж = 1 : 5$ , время контакта составляло 3 часа, при постоянном встряхивании на лабораторном встряхивателе. Содержание примесей определялось хромато-масс-спектрометрическим методом. В работе было исследовано 4 смеси:

1. исходный, загрязненный хладон 113;
2. материал, очищенный на активном угле AR 1;
3. материал, очищенный на цеолите NaX;
4. материал, очищенный на цеолите NaA.

В процессе анализа было выявлено 13 основных компонентов в исследованном материале. Время выхода (удерживания) 8-и наиболее представительных веществ приведено в таблице 1.

Время удерживания основных примесных компонентов

The retention time of the major impurity components

Таблица 1

Table 1

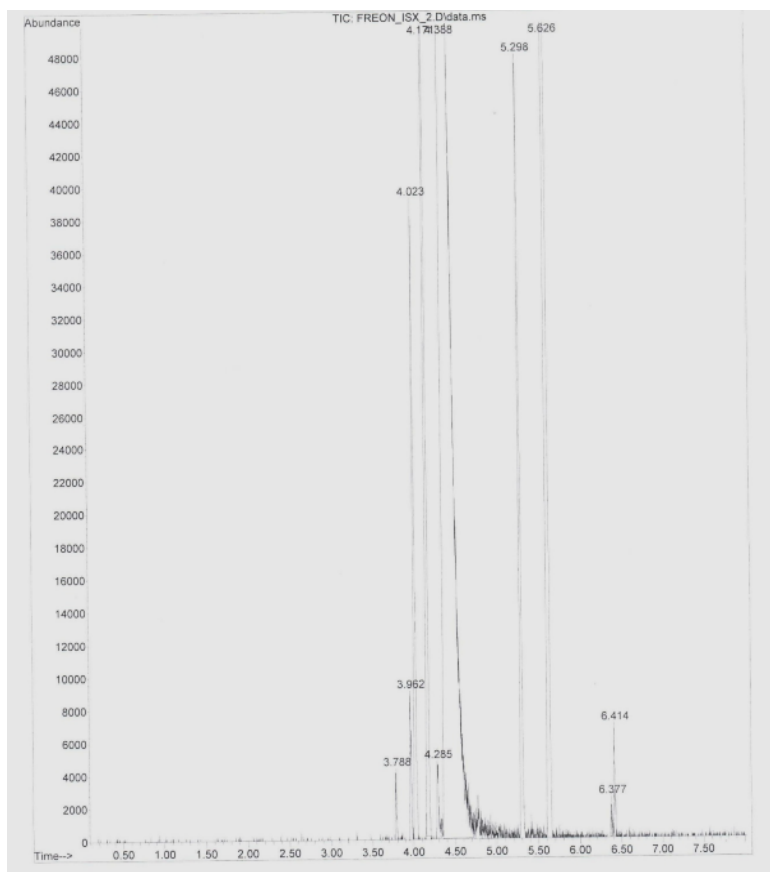
| № | Диапазон времени выхода, мин | Вещества                                               |
|---|------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1 | 3,786 - 3,789                | F 114 (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ) |
| 2 | 3,849- 3,857                 | HCl                                                    |
| 3 | 3,968 - 3,972                | COFCl                                                  |
| 4 | 4,019 - 4,023                | F 12 (CF <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> )               |
| 5 | 4,169 - 4,172                | F 123 (CF <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> H)             |
| 6 | 4,384 - 4,386                | F 113 (CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub> )           |
| 7 | 5,622 - 5,625                | F 122 (CF <sub>2</sub> ClCCl <sub>2</sub> H)           |
| 8 | 6,414 - 6,416                | F 112 (CFCl <sub>2</sub> CFCl <sub>2</sub> )           |

### Обсуждение полученных результатов

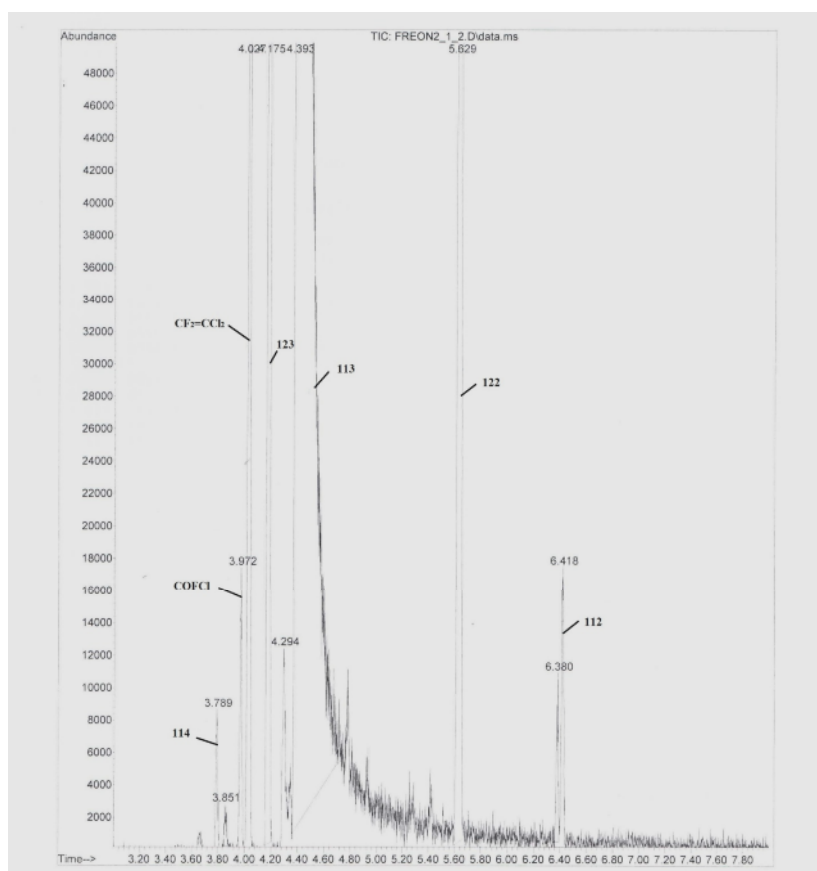
В результате проведения эксперимента получены хроматограммы 4-х исследованных образцов, представленных на рисунках 1–4.

Как ясно видно на приведенных графиках, процесс очистки на цеолитах и активных углях приводит к значительному удалению из хладона 113 примес-

ных компонентов. Подробный анализ диаграмм приведен в таблице 2. Из имеющихся данных и обобщенных результатов, представленных на рис. 5, видно, что при очистке наблюдается пропорциональное снижение концентрации практически всех компонентов при использовании различных по пористой структуре и, особенно, по химической природе адсорбентов (активный уголь и цеолиты).

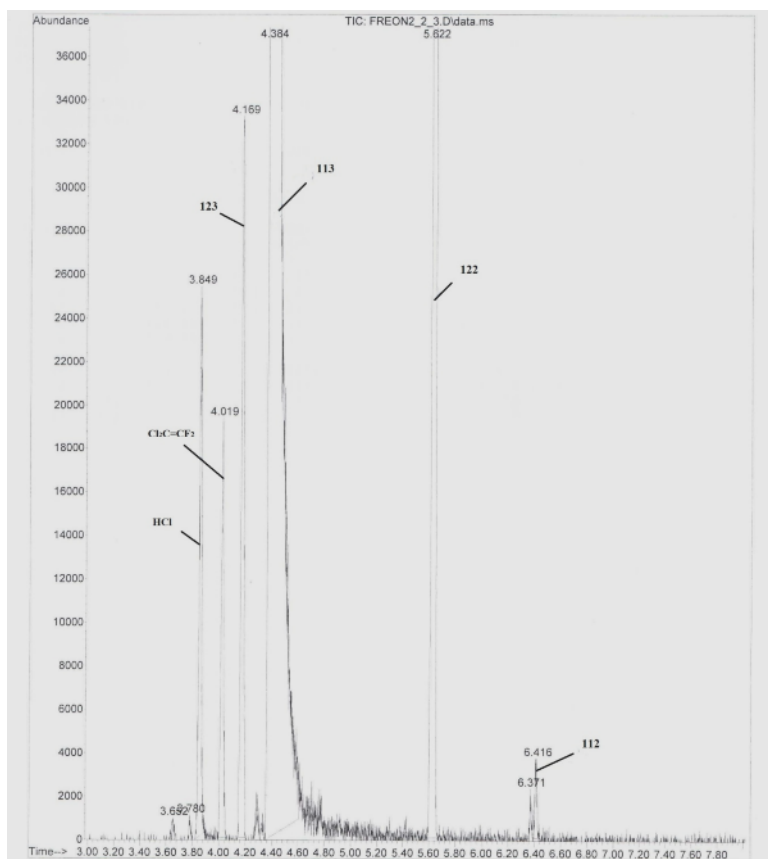


**Рис. 1.** Характеристика  
исходного хладона  
**Fig. 1.** Original Freon  
characteristics

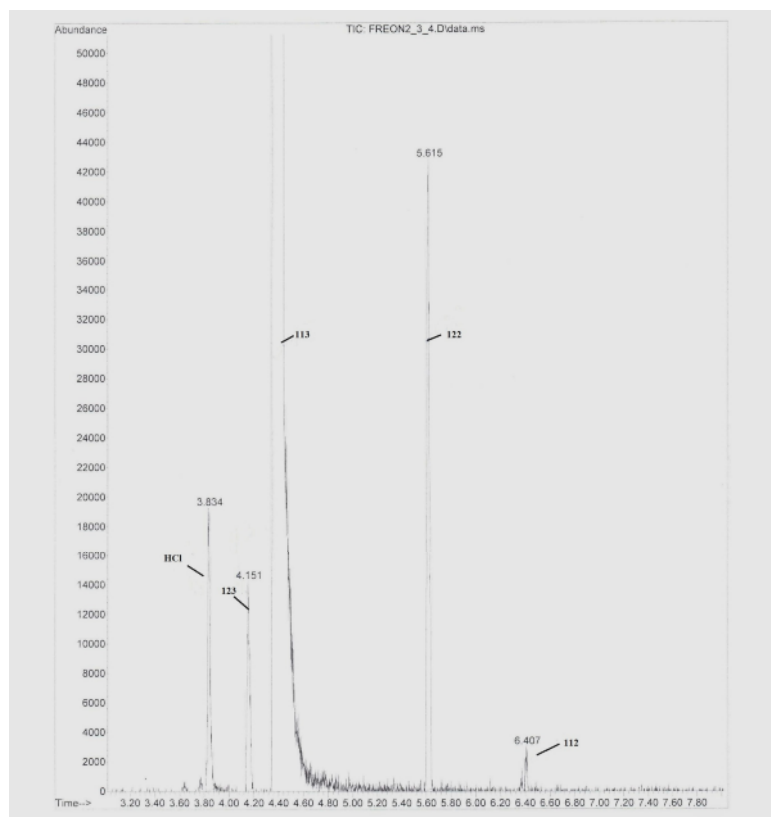


**Рис. 2.** Характеристика  
хладона после очистки  
на цеолите NaX  
**Fig. 2.** Freon characteristics  
after purification on zeolite NaX





**Рис. 3.** Характеристика хладона после очистки на цеолите NaA  
**Fig. 3.** Freon characteristics after purification on zeolite NaA



**Рис. 4.** Характеристика хладона после очистки на активном угле AR1  
**Fig. 4.** Freon characteristics after purification on active carbon AR1

Наиболее ярко это выражено для компонентов, содержащихся в виде примеси в значительных концентрациях (F12, F123 и F122). Однако для COFCl, F114 и HCl такая зависимость не наблюдается. По всей вероятности, данное явление связано с особен-

ностью механизма (химизма) протекания данных процессов сорбционного поглощения компонентов. Что касается хлористоводородной кислоты, то ее присутствие в хладоне 113 отмечается в количестве, превышающем ее исходное содержание.

Таблица 2

Содержание компонентов в анализируемом веществе, % масс

Table 2

The components content in the analyzed substance, % mass

| № | Время выхода, мин<br>Исх. / АУ AR1 / NaX / NaA | Вещество<br>примеси | Исх.<br>хладон | АУ     | NaA    | NaX    |
|---|------------------------------------------------|---------------------|----------------|--------|--------|--------|
| 1 | 3,786 / нет / 3,789 / 3,780                    | F 114               | 0,006          | -      | -      | 0,002  |
| 2 | 3,857 / 3,834 / 3,851 / 3,849                  | HCl                 | 0,001          | 0,009  | 0,011  | 0,001  |
| 3 | нет / 3,968 / 3,972 / нет                      | COFCl               | 0,011          | -      | -      | 0,004  |
| 4 | 4,023 / 4,024 / 4,027 / 4,019                  | F 12                | 0,054          | -      | 0,009  | 0,026  |
| 5 | 4,172 / 4,151 / 4,175 / 4,169                  | F 123               | 0,092          | 0,007  | 0,017  | 0,049  |
| 6 | 4,386 / 4,370 / 4,393 / 4,384                  | F 113               | 99,469         | 99,960 | 99,863 | 99,672 |
| 7 | 5,625 / 5,615 / 5,629 / 5,622                  | F 122               | 0,340          | 0,022  | 0,098  | 0,234  |
| 8 | 6,414 / 6,407 / 6,418 / 6,416                  | F 112               | 0,009          | 0,001  | 0,001  | 0,005  |

Наибольшее ее количество отмечается в случае использования в качестве адсорбентов поглотителей активного угля и цеолита NaA. Видимо, использование для очистки хладона 113 от примесей активного угля приводит к частичному разложению хладона на развитой углеродной поверхности с образованием соляной кислоты. Применение цеолита NaA также не приводит к получению хладона 113, характеризующегося низким содержанием соляной кислоты. Возможно, такой эффект связан с низким значением входа в поры цеолита (0,4 нм), что в значительной степени затрудняет процесс сорбционного поглоще-

ния молекулы соляной кислоты цеолитом данного типа. При этом на поверхности микрокристаллов цеолита протекает процесс деструкции компонентов смеси с образованием хлористого водорода, который, как отмечалось выше, не поглощается или очень плохо поглощается данным цеолитом. Применение цеолита марки NaX способствует наиболее эффективной очистке хладона 113 от хлористоводородной кислоты, вследствие больших размеров входов в поры (0,9 нм) цеолита данного типа, что позволяет с успехом адсорбировать ее в случае образования в больших полостях цеолита.

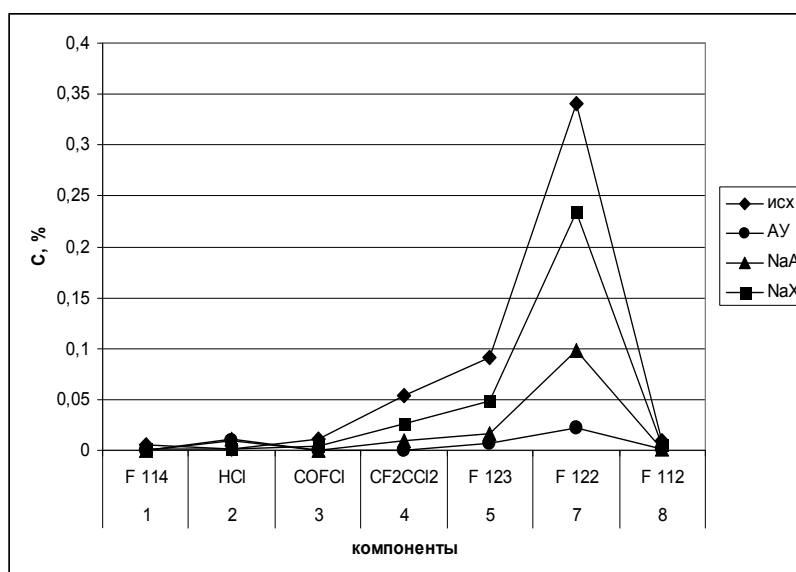


Рис. 5. Глубина очистки фреона 113 от загрязняющих компонентов  
Fig. 5. The depth of cleaning Freon 113 from contaminations

## Закключение

Использование микропористых сорбирующих материалов позволяет осуществлять эффективную очистку отработанных хладонов от загрязняющих примесей до требуемых по нормативам характеристик.

Применение активных углей и цеолитов, характеризующихся малыми размерами входов в поры, не позволяет осуществить эффективную очистку хладона в связи с наблюдающейся деструкцией хладона с образованием соляной кислоты.

Наибольший эффект комплексной очистки хладона от примесей достигается применением цеолита NaX, отличающегося наибольшим из промышленно выпускаемых цеолитов размером входов в поры.

## Список литературы

1. Бунчук Ю.П., Мельник Ю.И., Потапович Л.П., Хрипков А.В. Аналитический обзор альтернативных средств-заменителей хладона 113 на операциях обезжиривания деталей и узлов РКТ, контактирующих с жидким кислородом // Наука и инновации. 2012. Т. 8, № 4. С. 10–17.

2. Цветков О.Б. Холодильные агенты. СПб.: СПбГУНиПТ, 2004. 216 с.

3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 512 с.

4. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.

## References

1. Bunchuk Yu.P., Melnik Yu.I., Potapovich L.P., Hripkov A.V. Analitičeskij obzor al'ternativnyh sredstv-zamenitelej hladona -113 na operaciâh obežžirivaniâ detalej i uzlov RKT, kontaktiruûših s židkim kislorodom. *Nauka i innovacii*, 2012, vol. 8, no. 4. pp. 10-17 (in Russ.).

2. Tsvetkov O.B. Holodil'nye agenty. St. Petersburg: SPbGUNiPT Publ., 2004, 216 p. (in Russ.).

3. Keltsev N.V. Osnovy adsorbcionnoj tehniki. Moscow: Himiâ Publ., 1984, 512 p. (in Russ.).

4. Fenelonov V.B. Poristyj uglerod. Novosibirsk: Institut kataliza Siberian Branch of RAS Publ., 1995, 518 p. (in Russ.).

Транслитерация по ISO 9:1995



## АКЦИЯ «АРХИВНЫЕ НОМЕРА 2000–2013»:

**Научно-технический центр «ТАТА»  
предлагает приобрести архивные номера журналов**

1. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) (2000-2013);
2. Международный научный журнал «Письма в «АЭЭ»» (№ 1, 2014);
3. Международный научный журнал «Космонавтика» (№ 1, 2011; № 1-2 и № 3-4, 2012);
4. Международный научный журнал «Фундаментальная и прикладная физика» (№ 1, 2012)
5. Международный научный журнал «История оружия и военное искусство» (№ 1-2, 2012).

стоимость одного номера – 360 руб. (почтовые расходы на территории РФ включены);  
стоимость 6 номеров (любых) – 1 860 руб. (почтовые расходы на территории РФ включены);  
стоимость 12 номеров (любых) – 3 000 руб. (почтовые расходы на территории РФ включены).

**количество журналов ограничено!**

по вопросам приобретения обращаться по тел.: 8(831-30)6-31-07  
e-mail: p.maximova@hydrogen.ru  
(Максимова Полина Александровна)

